

Zur Darstellung der Komplexverbindung arbeitet man in absol. Methanol. Aus der tief rotbraunen Lösung scheiden sich im Laufe mehrerer Tage dunkelbraune Kristalle aus. Nach dem Absaugen werden sie mit Methanol und Äther gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet.

$C_{32}H_{70}Cl_2Co_3N_6O_8$  (914.7) Ber. Cl 7.75 Co 19.33 N 9.19 Gef. Cl 7.87 Co 19.60 N 9.17

0.3 g *cis-1-Amino-2-hydroxy-indan* (Schmp.  $131^\circ$ ), gelöst in 20 ccm 98-proz. Methanol, werden mit 3.3 ccm  $CoCl_2$ -Lösung versetzt. Die nach wenigen Minuten dunkelrot gewordene Lösung läßt man über Nacht stehen und saugt dann die roten Kristalle ab, die mit Methanol und Äther gewaschen werden. Bei der Trocknung i. Vak. zerfallen sie zu einem hygroscopischen ziegelroten Pulver.

$C_{54}H_{68}Cl_2Co_3N_6O_9$  (1192.9) Ber. Cl 5.95 Co 14.82 N 7.04 Gef. Cl 6.35 Co 14.85 N 6.97

Beim Arbeiten mit absol. Methanol wird dieselbe Verbindung erhalten.

0.3 g *trans-1-Amino-2-hydroxy-indan* (Schmp.  $132-133^\circ$ ), gelöst in 20 ccm 98-proz. Methanol, werden mit 3.3 ccm  $CoCl_2$ -Lösung versetzt. Die weitere Reaktion verläuft, wie bei *trans-2-Amino-cyclopentanol* beschrieben, unter Bildung des gelbbraunen basischen Kobaltchlorids.

## GÜNTHER DREFAHL, OTTO HENNING und GEORG RUDAKOFF

### Untersuchungen über Stilbene, XIII<sup>1)</sup>

### Die Reduktion des 4-Nitro-stilbens

Aus dem Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Jena  
(Eingegangen am 19. Oktober 1957)

Die Reduktion des 4-Nitro-stilbens folgt dem Schema der Reduktion des Nitrobenzols. Das Auftreten des 4-Nitroso-stilbens und Stilbenyl-(4)-hydroxylamins im Verlauf der Reduktion kann nur durch Folgereaktionen nachgewiesen werden. Die sekundären Kondensationsprodukte Azoxystilben, Azostilben und Hydrazostilben werden beschrieben.

Die Reduktion der Nitrogruppe des 4-Nitro-stilbens unter Erhaltung der Doppelbindung sollte analog dem klassischen Schema HABERS<sup>2)</sup> über das Nitrostilben, Stilbenyl-hydroxylamin zum 4-Amino-stilben führen, wobei unter spezifischen Bedingungen mit der Bildung sekundärer Kondensationsprodukte und ihrer reduzierten Verbindungen gerechnet wurde.

Alle Versuche, die erste Reduktionsstufe, das 4-Nitroso-stilben, zu isolieren, blieben erfolglos. Lediglich das Auftreten einer vorübergehenden Grünfärbung bei der Einwirkung von Natrium auf eine alkoholische Lösung des 4-Nitro-stilbens deutete das Vorliegen dieser Verbindung an. Als Beweis kann eine Rotfärbung gewertet werden,

<sup>1)</sup> XII. Mittel.: G. DREFAHL und W. HERB, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **308**, 5 [1957].

<sup>2)</sup> F. HABER und C. SCHMIDT, Z. physik. Chem. **32**, 27 [1900].

die entsteht, wenn man 4-Nitro-stilben in alkalisch-alkoholischer Lösung in Gegenwart von Hydroxylamin und  $\beta$ -Naphthol an einer Nickelnetzkatode elektrolytisch reduziert. Das intermediär entstehende 4-Nitroso-stilben reagiert mit Hydroxylamin zum Diazoniumhydroxyd, das mit  $\alpha$ -Naphthol zu einem roten Azofarbstoff kuppelt, dessen Farbe mit Salzsäure in Grün umschlägt und der bei Zusatz von Zinn(II)-chlorid entfärbt wird.

Um die Reduktionsmethoden zu umgehen, wurde versucht, das 4-Chlormercuri-stilben<sup>3)</sup> mit Nitrosylchlorid umzusetzen, wobei jedoch nur Harz erhalten werden konnte.

Auch das Stilbenyl-(4)-hydroxylamin konnte nicht isoliert werden. Sämtliche Varianten der Zinkstaubmethode führen zum 4-Azoxy-stilben, das unter allen Reduktionsprodukten des 4-Nitro-stilbens die am meisten begünstigte Verbindung darstellt. Auf Grund ihrer Schwerlöslichkeit scheidet sie sich aus und wird nur unter kräftigen Bedingungen weiter reduziert. Mit Aluminiumamalgam erhält man auch nur Azoxystilben, und erst in Dioxan bei 60° läuft die Hydrierung mit 70-proz. Ausbeute bis zum 4-Amino-stilben. Alle anderen Methoden, z. B. kathodische Reduktion, katalytische Reduktion, naszierender Wasserstoff, Schwefelwasserstoff usw., lieferten vorzugsweise Azoxystilben oder blieben unwirksam.

Bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf 4-Nitro-stilben in Alkohol bei Gegenwart von Natriumhydroxyd erhält man nach kurzem Kochen das Stilbenyl-(4)-nitrosohydroxylamin-natrium. Zu derselben Verbindung kommt man durch Reduktion des 4-Nitro-stilbens mit Zinkstaub in alkalischer Lösung bei Gegenwart von Isoamylnitrit. Das entstehende Stilbenyl-hydroxylamin wird hierbei nitrosiert und so einer weiteren Umsetzung entzogen.

Aus den Alkalisalzen wird in wäßriger Lösung mit Mineralsäuren das *Stilbenyl-(4)-nitrosohydroxylamin* in Freiheit gesetzt und in Äther aufgenommen. Die schwach gelbe Lösung ist instabil, und bald scheidet sich gelbes Stilbendiazoniumnitrat ab, das mit  $\beta$ -Naphthol zu einer roten Azoverbindung kuppelt.

Die ätherische Lösung des Stilbenyl-(4)-nitrosohydroxylamins liefert mit Ammoniak das Ammoniumsalz, das in seinem Aufbau dem Cupferron ähnelt, jedoch wesentlich beständiger ist und vor allem mit Kupfer, Eisen und Aluminium stöchiometrische Chelatkomplexe mit guten analytischen Eigenschaften bildet, über die an anderer Stelle berichtet wird.

Dimere Reduktionsprodukte des 4-Nitro-stilbens sind bereits bekannt. Das Azoxy-stilben wurde aus 4-Nitro-stilben durch Reduktion mit Benzoin von H. B. NISBET<sup>4)</sup> erhalten. Weiterhin sind in der älteren Literatur<sup>5)</sup> cyclische Verbindungen beschrieben, deren Formulierungen z. T. jedoch nicht mehr vertreten werden können.

Das *4-Azoxy-stilben* erhält man aus 4-Nitro-stilben durch Hydrierung mit Raney-Nickel unter Zusatz von alkoholischer Natronlauge in 55-proz. Ausbeute oder durch Reduktion mit Magnesium in Gegenwart von Ammoniumchlorid. Bei der Einwirkung

<sup>3)</sup> G. DREFAHL und G. LANGBEIN, Chem. Ber. 90, 145 [1957].

<sup>4)</sup> J. chem. Soc. [London] 1927, 2081.

<sup>5)</sup> H. KLINGER, Ber. dtsh. chem. Ges. 16, 94 [1883]; W. H. PERKIN, ebenda 13, 1875 [1880]; F. BENDER und G. SCHULTZ, ebenda 19, 3234 [1886]; O. FISCHER und E. HEPP, ebenda 26, 2233 [1893] u. a.

von Natriumalkoholaten auf 4-Nitro-stilben entsteht in Abhängigkeit vom Siedepunkt des verwendeten Alkohols das gelbe Azoxystilben bzw. das rote Azostilben. Während mit Natriummethylat überhaupt keine Reduktion eintritt, erhält man mit Äthylat nur Azoxystilben, mit höheren Alkoholen ein Gemisch aus Azoxystilben und Azostilben, aber mit Natriumbenzylat reines Azostilben. Alle Versuche einer Wallachschen Umlagerung des Azoxystilbens blieben erfolglos.

Das tiefrote *4-Azostilben* wird am zweckmäßigsten durch alkalische Reduktion von 4-Nitro-stilben mit Zinkstaub in alkoholischer Lösung dargestellt. Die luftbeständige Verbindung läßt sich mit 30-proz.  $H_2O_2$  in Eisessig zum Azoxystilben oxydieren und mit Zinkstaub und Alkali in Dioxan zum Hydrazostilben reduzieren. Alle Reduktionsmethoden in stark saurem Milieu führen zum 4-Amino-stilben.

Azostilben löst sich in konz. Schwefelsäure mit tiefblauvioletter Farbe. Im Gegensatz zur rotvioletten Lösung des Azoxystilbens in Schwefelsäure erhält man durch Versetzen mit Wasser die unveränderte Azoverbindung zurück. Derartige Oniumsalze des Azoxystilbens, Azostilbens und Hydrazostilbens auch mit anderen Säuren sind im Gegensatz zu den entsprechenden gelben Benzolverbindungen blau- bis rotviolett.

Das Azostilben gibt in indifferenten Lösungsmitteln mit Bortrifluorid-ätherat eine tiefblaue Färbung, die beim Erhitzen verschwindet und in der Kälte sich zurückbildet. Durch Zusatz von Äther wird die Anlagerungsverbindung gespalten. Durch Einleiten von Bortrifluorid in eine Xylollösung des Azostilbens erhält man das Bortrifluorid-Addukt als schwarzblauen Niederschlag, der das Bortrifluorid bei vorsichtigem Erwärmen wieder abspaltet. Die Analyse entspricht einem Mono-Bor-trifluorid-Addukt.

Zur Darstellung des *4-Hydrazo-stilbens* muß man von einem dimeren Reduktionsprodukt des 4-Nitro-stilbens, zweckmäßig vom Azoxystilben, ausgehen. Durch alkalische Reduktion mit Zinkstaub in siedendem Dioxan erhält man es in 90-proz. Ausbeute. Die Aufarbeitung muß unter Luftausschluß erfolgen, da sonst immer intensiv rotes Azostilben mit auftritt.

Beim Erhitzen des Hydrazostilbens in einem Lösungsmittel auf Temperaturen oberhalb seines Schmelzpunktes, z. B. in Benzoessäure-äthylester, disproportionieren sich 2 Moll. unter Bildung von 1 Mol. Azostilben und 2 Moll. 4-Amino-stilben. Erhitzt man die Schmelze des Hydrazostilbens auf  $300^\circ$ , so tritt dieselbe Zersetzung ein, bei der gleichzeitig das 4-Amino-stilben absublimiert. Die entsprechende Reaktion beim Hydrazobenzol<sup>6)</sup> verläuft wesentlich langsamer. Durch Oxydation mit Luft erhält man quantitativ äußerst reines Azostilben. Alle Versuche, eine Benzidin- bzw. Semidinumlagerung herbeizuführen, blieben ergebnislos.

Die beschriebenen Stilbenderivate zeigen die erwartete Verschiebung der Absorptionsmaxima in das Gebiet längerer Wellen. In ihrem chemischen Verhalten zeigen sie häufig weitgehende Übereinstimmung mit dem Reaktionsvermögen der entsprechenden Biphenylderivate.

<sup>6)</sup> J. BIEHRINGER und A. BUSCH, Ber. dtsh. chem. Ges. 36, 339 [1903].

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Stilbenyl-(4)-nitrosohydroxylamin-natrium*

a) *Kondensation des 4-Nitro-stilbens mit Hydroxylamin*: Versetzt man die Lösung von 8 g 4-Nitro-stilben in 1000 ccm heißem Äthanol mit 24 g Natriumhydroxyd in 100 ccm Wasser und 24 g Hydroxylamin-hydrochlorid, so färbt sie sich zunächst grün, hellt sich aber bei 2 stdg. Kochen auf. Beim Erkalten fällt das Natriumsalz zusammen mit Natriumchlorid aus, wird mit Wasser und darauf Alkohol und Äther gewaschen und aus Wasser unter Zusatz von etwas Natronlauge umkristallisiert. Farblose Kristalle vom Schmp. 339° (Zers.), Ausb. 75% d. Th.

$\text{NaC}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_2$  (262.2) Ber. C 64.13 H 4.23 N 10.68 Gef. C 63.92 H 4.54 N 10.54

Gibt bei der Schmelze mit Phenol die Liebermannsche Nitroso-Reaktion.

b) *Reduktion des 4-Nitro-stilbens in Gegenwart von Isoamylnitrit*: Man versetzt 8 g 4-Nitro-stilben in 1000 ccm Äthanol mit 12 g Natriumhydroxyd in 160 ccm Wasser und 10 ccm Isoamylnitrit und trägt in der Kälte 9.5 g Zinkstaub portionsweise unter Rühren ein. Unter ständigem Rühren wird 30 Min. gekocht und die heiße Lösung in Zinkstaub abfiltriert. Beim Abkühlen scheidet sich die reine Verbindung aus, deren Schmp. und Analysen mit der unter a) beschriebenen Verbindung übereinstimmen. Ausb. 70% d. Th.

Durch Verwendung anderer Alkalihydroxyde wurden das Lithiumsalz vom Schmp. 308° (Zers.) und das Kaliumsalz, Schmp. 318° (Zers.), hergestellt. Alle sind in Wasser und organ. Lösungsmitteln schwer löslich.

Zur Darstellung des Ammoniumsalzes werden 6 g Natriumsalz mit 400 ccm 2*n* HCl versetzt, mit Äther überschichtet und bis zur Lösung geschüttelt. Die gelbe äther. Schicht wird mit konz. Ammoniak durchgeschüttelt. Das angefallene Produkt wird aus ammoniakhaltigem Wasser umkristallisiert. Die Ausbeute ist quantitativ. Schmp. 243° (Zers.).

$\text{NH}_4 \cdot \text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_2$  (257.3) Ber. C 65.37 H 5.88 N 16.34 Gef. C 65.61 H 6.07 N 16.21

Das Ammoniumsalz ist in heißem Wasser wesentlich besser löslich als die Alkalisalze.

4-Azoxy-stilben: a) Die heiße Lösung von 2 g 4-Nitro-stilben in 150 ccm Methanol wird mit 15 ccm gesätt. Ammoniumchloridlösung und 4 g Magnesiumspänen versetzt. Die Mischung kommt von selbst zum Sieden. Beim Abkühlen scheidet sich das gelbe Azoxystilben aus und wird aus Xylol umkristallisiert. Ausb. 65%. Zitronengelbe Blättchen. Schmp. 258° (Lit.<sup>4</sup>): 271–272°, nach Sintern bei 259°).

$\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$  (402.5) Ber. C 83.75 H 5.51 N 6.96 Gef. C 83.84 H 5.73 N 6.94

b) 10 g 4-Nitro-stilben nehmen in 900 ccm Essigester und 100 ccm Methanol mit Raney-Nickel unter Zusatz von 5 ccm 10-proz. methanol. Natronlauge bei Zimmertemperatur die berechnete Menge Wasserstoff in etwa 1 Stde. auf. Aus der übersättigten Lösung wird der Katalysator sofort abfiltriert. Nach 2 Tagen hat sich das Azoxystilben in großen, gelben Blättchen abgeschieden. Schmp. 258°, Ausb. 55% d. Th.

4-Azo-stilben: a) 5 g 4-Nitro-stilben, gelöst in 350 ccm Äthanol, werden mit 1 g Kaliumhydroxyd aufgekocht. Nach Zusatz von 10 g Zinkstaub wird 5 Stdn. unter Rühren im Sieden gehalten. Die heiße Lösung wird abgesaugt, das Filtrat mit Wasser gefällt und der ausfallende braune Niederschlag zweimal aus Dioxan umkristallisiert. Ziegelrote, glänzende Blättchen vom Schmp. 299°, Ausb. 50% d. Th.

$\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{N}_2$  (386.5) Ber. C 87.00 H 5.74 N 7.25 Gef. C 87.20 H 5.81 N 7.24

b) Durch eine Lösung von 2 g Hydrazostilben in 250 ccm Dioxan wird bei 60° ein kräftiger Luftstrom gesaugt. Bei Anwesenheit einer Spur Natriumhydroxyd ist die Reaktion in 10 Min. beendet. Durch Einengen erhält man sehr reines Azostilben in quantitativer Ausbeute.

*4-Hydrazo-stilben:* 2 g *Azoxystilben* werden in 400 ccm Dioxan in der Hitze gelöst, mit 10 g Zinkstaub versetzt und unter kräftigem Rühren mit 5 ccm 10-proz. methanolischer Natronlauge versetzt. Die Lösung wird zunächst tiefrot, entfärbt sich jedoch in wenigen Minuten. Danach wird 30 Min. CO<sub>2</sub> eingeleitet, die Lösung vom Zink abfiltriert und mit 200 ccm schwach salzsaurem Wasser versetzt. Der ausgefallene weiße Niederschlag wird unter Luftausschluß in 100 ccm siedendem Aceton gelöst, mit 100 ccm siedendem Methanol versetzt und zum Kristallisieren gestellt. Farblose Blättchen vom Schmp. 191°, Ausb. 90% d. Th.

C<sub>28</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub> (388.5) Ber. C 86.56 H 6.23 N 7.21 Gef. C 86.69 H 6.24 N 7.29

*N-Acetyl-hydrazostilben:* 1 g *Hydrazostilben* wird, in CO<sub>2</sub>-Atmosphäre in 50 ccm Dioxan gelöst, 30 Min. mit 30 ccm *Acetanhydrid* und 5 g Natriumhydrogencarbonat gekocht. Die Lösung wird heiß abgesaugt und mit Wasser versetzt. Der rötliche Niederschlag wird in 100 ccm Amylacetat aufgekocht, auf 80° abgekühlt und eine geringe Menge Azostilben abfiltriert. Beim weiteren Abkühlen erhält man die Acetylverbindung als weißes Pulver vom Schmp. 205°. Ausb. 28% d. Th.

C<sub>30</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O (430.5) Ber. C 83.69 H 6.09 N 6.51 Gef. C 83.41 H 5.98 N 6.63

*N-Benzoyl-hydrazostilben:* Schmp. 235°.

*N,N'-Bis-[p-nitro-benzoyl]-hydrazostilben:* Schmp. 272°.

## WILHELM TREIBS, JÜRGEN HERRMANN und WERNER GERHARDT

Synthesen mit Dicarbonsäuren, XXIII<sup>1)</sup>

### Über die Tetrabromierung von Dicarbonsäuren und Dicarbonsäure-dinitrilen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Leipzig

(Eingegangen am 21. Oktober 1957)

Durch ein- und zweistufige Bromierung von n-Alkandicarbonsäuren und einstufige ihrer Dinitrile wurden die entsprechenden  $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -Tetrabrom-dicarbonsäuren bzw. deren Dinitrile erhalten und in verschiedene Derivate übergeführt.

Das polarographische Verhalten der Tetrabromsäuren wurde untersucht.

Die  $\alpha,\alpha'$ -Dibromierung der Alkandicarbonsäuren (Bernstein- bis Sebacinsäure) wurde eingehend von K. AUWERS und R. BERNHARDI<sup>2)</sup> beschrieben; die Darstellungsmethoden wurden von H. STEPHEN und C. WEIZMANN<sup>3)</sup> verbessert.

<sup>1)</sup> XXII. Mittel.: W. TREIBS und G. ZIMMERMANN, Chem. Ber. **90**, 1146 [1957].

<sup>2)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **24**, 2209 [1891]. <sup>3)</sup> J. chem. Soc. [London] **103**, 269 [1913].